

Eu³⁺ 在 SBN 晶体中荧光的偏振和 时间分辨特性

赵晓红 陈 亭 张桂兰 陈文驹

(南开大学物理系, 天津)

孙大亮 宋永远 陈焕鑫

(山东大学晶体材料研究所, 山东, 济南)

摘要——通过偏振荧光光谱和位选择时间分辨荧光光谱的方法研究 Eu³⁺ 在 SBN 晶体中的能级和 Eu³⁺ 离子在格点中的分布。

关键词——铌酸锶钡, 荧光光谱, 偏振, 时间分辨。

1. 引 言

铌酸锶钡 Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ (SBN) 作为介电材料和热释电材料已有广泛的应用, 由于它具有很高的线性电光效应, 也是一种良好的电光调制材料^[1, 2]。以 SBN 为基质掺杂 Nd³⁺、Eu³⁺、Pr³⁺ 等稀土离子, 可使晶体成为激光材料、激光自倍频材料等。这一系列晶体中, 基质的性质随 Sr/Ba 成份比、掺杂离子浓度等有很大的变化^[1, 3]。另一方面, 基质对掺杂离子的发光特性也有作用, 这种基质和掺杂离子间的很强的相互作用, 是由 SBN 系列晶体的结构特点决定的。在钨青铜结构的 SBN 中, 填隙金属离子 (Sr²⁺ 和 Ba²⁺) 在各 A₁ 和 A₂ 格位的分布是无规的, 没有严格的周期性, 晶体成份对局部晶场有很大影响, 使填隙离子的电子能级发生变化, 从而调制了晶体的宏观光电性质。

Eu³⁺ 离子能级具有简单的多重态, 并且 ⁷F_J、⁵D_{0,1,2} 能级与其它能级均不重叠, 主要的荧光发射能级 ⁵D₀ 为一单态, 它与最近的下能级间隔较大 (>12000 cm⁻¹), 无辐射跃迁几率很小, 因此 Eu³⁺ 适合用作离子探针来研究它所在位置的晶格局部对称性, 同时从 Eu³⁺ 离子间的相互作用, 还可以得到有关它们在晶体中分布情况的信息。

本文计算了 Eu³⁺ 在 SBN 中两种不同对称性格位 A₁ 和 A₂ 中的能级分裂和跃迁选择定则, 在此基础上, 测量了 Eu³⁺:SBN 系列晶体的红外吸收、可见吸收谱和偏振荧光光谱, 确定谱线跃迁的归属, 推断 Eu³⁺ 在 A₁ 和 A₂ 格位中的分布。本文还通过位选择时间分辨谱的测量, 观察到不同格位的 Eu³⁺ 的荧光发射和能量转移。

本文 1988 年 7 月 11 日收到。

* 国家自然科学基金资助课题。

2. 实验条件

SBN 是单轴晶体, 晶轴方向为 Z 。在两组样品中, 第一组是在相同基质中改变 Eu^{3+} 的掺杂浓度, 第二组是在 Eu^{3+} 浓度基本不变的情况下改变基质的 Sr/Ba 成份比。具体的数据列于表 1, 表中也列入了晶体生长时所加的 Eu_2O_3 的百分重量比。

表 1 $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 样品的基质成份及离子浓度

Table 1 Host constituent and ion concentration of $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ of $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ samples.

组	样品序号	X	Eu_2O_3 (W%)	Eu^{3+} ($10^{20} \times$ 离子数/ cm^3)
I	1	0.61	0.1	0.202
	2	0.61	0.3	0.606
	3	0.61	0.5	1.010
II	4	0.25	0.3	0.631
	5	0.50	0.3	0.613
	6	0.75	0.3	0.596

红外吸收谱在 IR-FT-7000 傅里叶变换红外光谱仪上测量。可见吸收谱在岛津 UV-

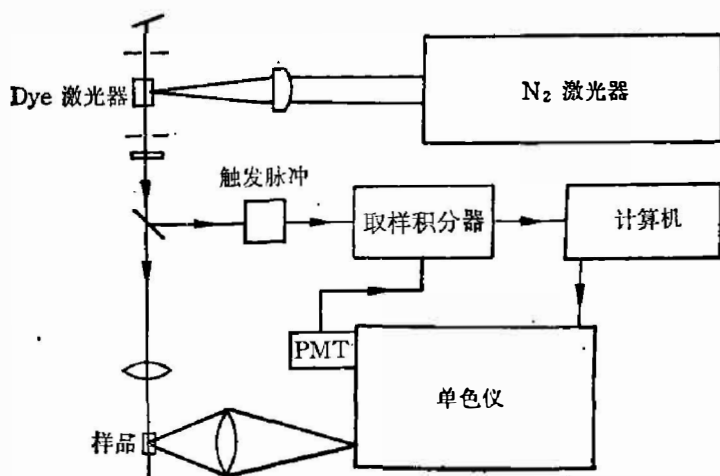


图 1 时间分辨荧光谱测量装置

Fig. 1 Experimental set-up for time-resolved fluorescence spectroscopy.

365 分光光度计上测量。偏振荧光谱的测量以 Ar^+ 激光器为光源, 激发波长为 488.0 nm, 功率 600 mW, 荧光辐射经检偏镜聚焦到 GDM-1000 双光栅单色仪狭缝上, 由光电倍增管 R456 系统接收。位选择时间分辨谱的测量, 以氮分子激光器泵浦染料激光器作激发光源, N_2 激光脉冲能量为 3 mJ, 激光染料为香豆素 445, 调谐波长选在 465.0~467.0 nm, 脉冲宽度 5 ns, 激发线宽度约 0.5 nm。荧光信号通过 GDS 50-2 光栅双单色仪接

收, 经 Boxcar 记录一定延迟时间后的荧光谱, 用 Apple-II 微机控制单色仪扫描并进行数据采集。荧光的时间分辨测量装置见图 1, 所有样品都在室温下测量。

3. 实验结果及分析

3.1 红外及可见吸收谱

Eu^{3+} 的红外吸收是 7F_1 多重态内部跃迁的结果。 ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁落在基质 SBN 晶格

振动吸收范围内, 因此只能观察到 ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_{3,4,5}$ 的吸收, ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ 的吸收很弱分辨不出. 图 2 是样品 3 的红外透射谱. 与晶轴平行的 Z 偏振及与晶轴垂直的 X 偏振两种情况下, 吸收明显不同, 这说明 7F_J 能级有很强的斯塔克分裂.

可见范围的吸收是由 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2,3}$, 5L_6 的跃迁产生的, 由于基质在可见范围仍有部分吸收, 只有 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{1,2}$ 的吸收比较明显. 图 3 给出样品 3 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 和 ${}^5F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 吸收 (分别在 526.8 和 466.0 nm). 吸收峰峰在背景之上的半高宽约 1.2 nm, 能级的展宽除了由于不同半径的 Sr²⁺、Ba²⁺ 和 Eu³⁺ 离子无规则填充所引起的

晶格内应变而产生的非均匀展宽外, 还由于处在不同格位的 Eu³⁺ 能级有相对移动. 如果将激光在吸收带范围内调谐, 可以对处于不同格位的离子进行选择激发, 有关选择光谱将在下文论及.

图 2 样品 3 的红外透射谱

Fig. 2 IR transmittance spectra of sample No. 3.

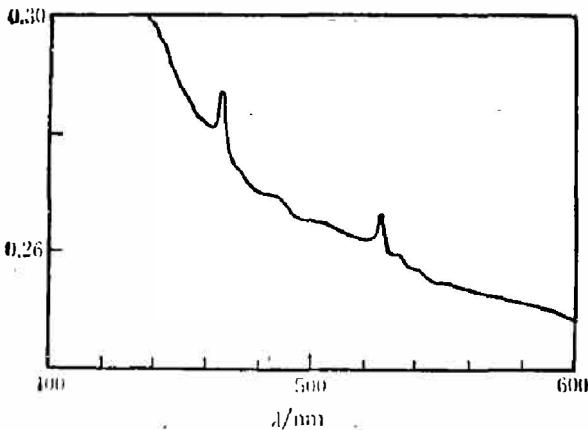
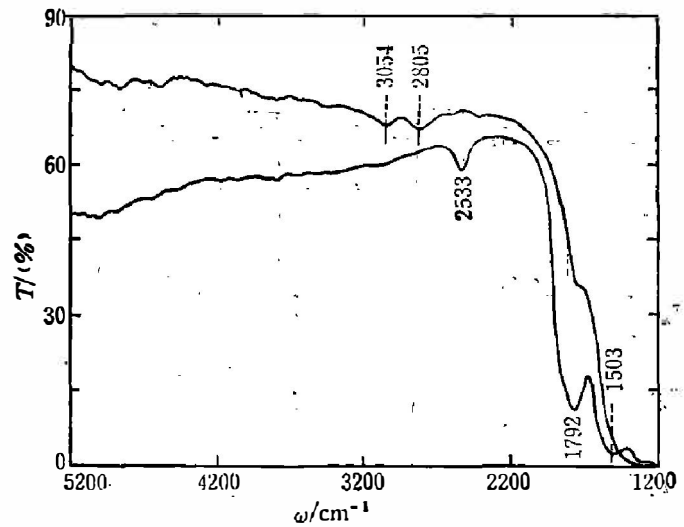


图 3 样品 3 的可见吸收谱

Fig. 3 Visible absorption spectrum of sample No. 3.

3.2 偏振荧光谱

Eu³⁺ 在 SBN 中可能占据的空位 A_1 和 A_2 的局部对称性分别为 C_{4v} 和 C_3 . Eu³⁺ 自由离子多重态能级的斯塔克分裂可以通过旋转群特征标的不可约表示变换得到, 各斯塔克能级间允许的辐射跃迁也可以用群论方法计算^[4], 结果如图 4. 图中 E_{\perp} 和 E_{\parallel} 、 M_{\perp} 和 M_{\parallel} 都以晶轴 Z 为准, 计算中考虑到 A_2 位中与 σ_n 垂直的方向不在晶轴方向而作了局域坐标变换. 虽然在晶场

作用下, 放松了辐射跃迁的选择定则, 但跃迁强度仍受自由离子跃迁选择定则调制. 根据 Judd-Ofeldt 近似, 自由离子 $J=0 \rightarrow J'=2, 4, 6$ 有较强的电偶极跃迁, 而磁偶极跃迁只发生在 $\Delta J=0, \pm 1 (0 \leftrightarrow 0)$ ^[5], 实验中实际上是测量 π 、 σ 和 α 三种偏振谱. π 、 σ 谱中, 光的电磁矢量平行于晶轴 Z , 电矢量分别平行 (π) 或垂直 (σ) 于 Z 轴, α 谱的电、磁矢量都垂直于 Z 轴. 因此, π 谱对应于 E_{\parallel} 、 M_{\perp} 的电磁矢量, σ 谱对应于 E_{\perp} 、 M_{\parallel} , α 谱对应于 E_{\perp} 、 M_{\perp} .

我们测量了 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 跃迁的各种偏振荧光谱. 比较各样品的荧光谱可以看到: 基质组分相同时, 各荧光峰的相对强度随 Eu³⁺ 浓度变化不大; 基质组份变化时, 荧光峰的相对强度发生明显的变化. 图 5 是样品 4~6 的 π 偏振荧光谱, 图 6 是样品 3 的 π 、 σ 和 α 偏振谱. 图 4 的理论计算结果和图 5、6 的实验测量结果的比较表明: 位于 17240 cm^{-1} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁主要是电偶极跃迁, 它的电矢量 E_{\parallel} 在 π 谱中很强, 而在 σ 、 α 谱中很弱, 这说明 Eu³⁺ 填充具有 C_{4v} 对称性的 A_1 位的比例较大.

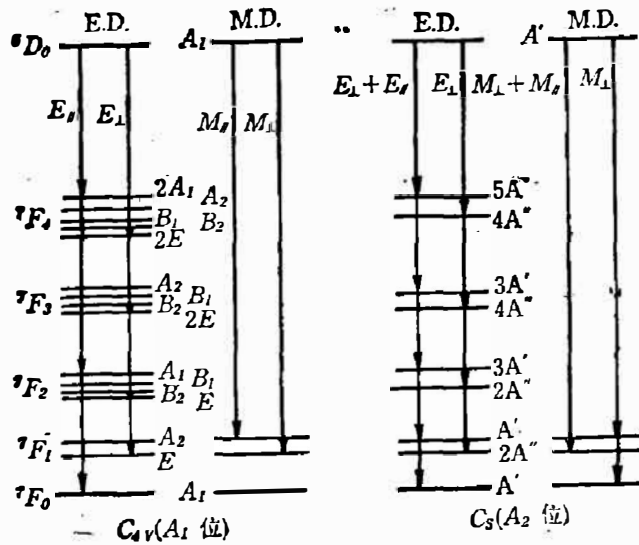


图 4 Eu^{3+} 在 $A_1(C_{4v})$ 和 $A_2(C_s)$ 格位晶场中的电、磁偶极允许跃迁(偏振矢量方向以晶轴为准, 注意区分格位 A_1, A_2 和斯塔克能级 A_1, A_2)
 Fig. 4 Permitted electric and magnetic dipole transitions of Eu^{3+} in sites $A_1(C_{4v})$ and $A_2(C_s)$.

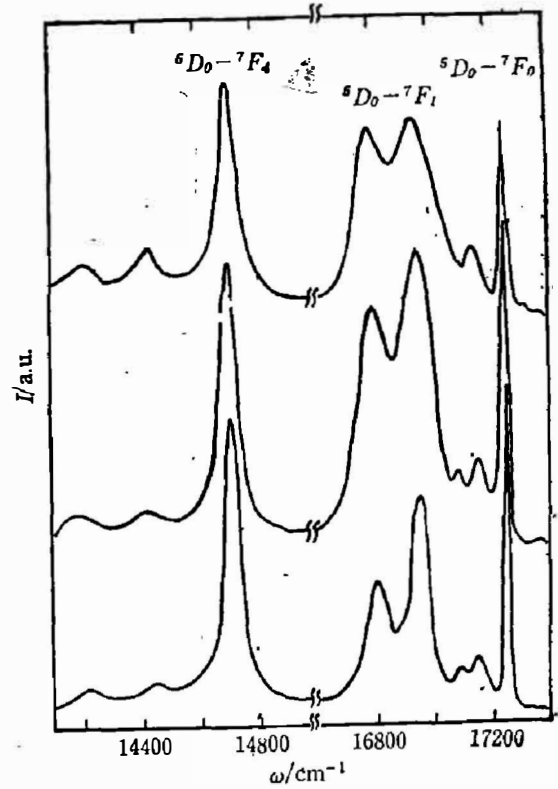


图 5 样品 4~6 的 π 偏振荧光光谱
 Fig. 5 π polarized fluorescence spectra of samples No. 4~6.

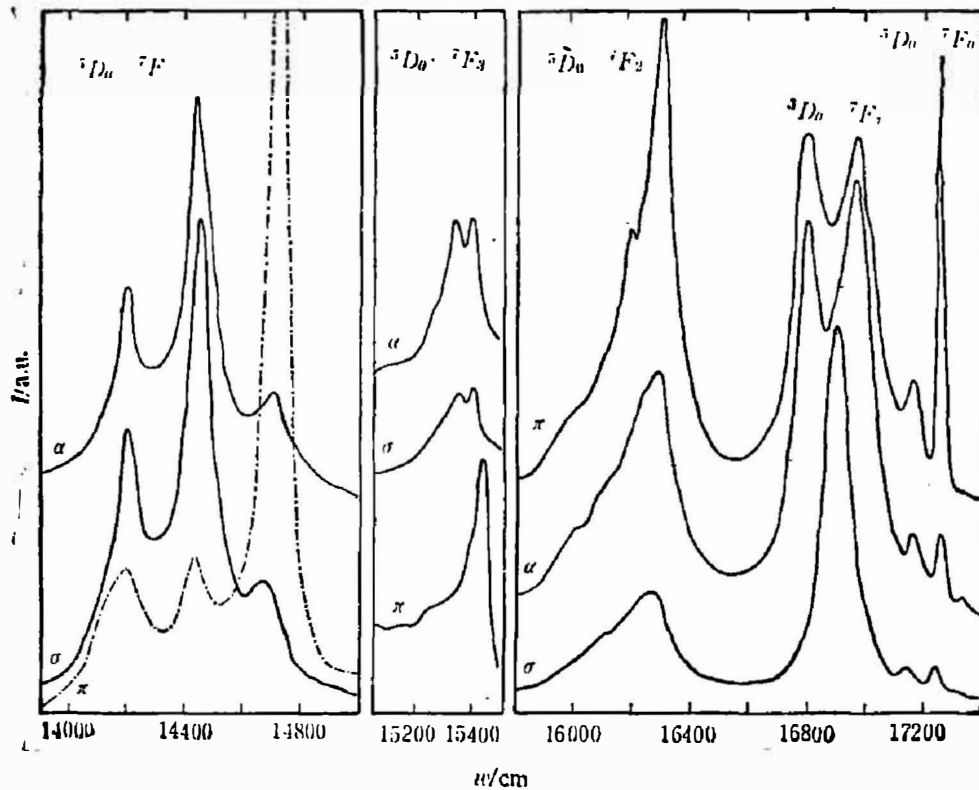


图 6 样品 3 的 π, σ 和 α 偏振荧光光谱
 Fig. 6 π, σ and α polarized fluorescence spectra of sample No. 3.

在 17100~16600 cm⁻¹ 范围的 ⁵D₀→⁷F₁ 跃迁主要是磁偶极跃迁。已经知道 Ba²⁺ 倾向于填充 A₂ 空位^[9], 因此图 5 中随 Ba²⁺ 成份增加而相对强度下降的 16785 cm⁻¹ 峰对应于 A₂ 位的 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₁ 跃迁, 下能极包括 A'' 和 A'。同样, 16954 cm⁻¹ 对应于 A₁ 位的 ⁵D₀→⁷F₁(E) 跃迁。对于 16785 cm⁻¹ 跃迁, 从图 6 可以看到, 它只出现在 M₁ 的 π、α 谱中, 因此最后归属为 ⁵D₀→⁷F₁(A')。16900 cm⁻¹ 峰只出现在 M₁ 的 σ 谱中, 因此是 A₁ 位的 ⁵D₀→⁷F₁(A₂) 跃迁。

⁵D₀→⁷F_{2,3,4} 等的跃迁均为电偶极跃迁, 由于 J 值大的多重态斯塔克能级个数较多, 加上这些斯塔克能级的交叠, 分析比较困难, 但图 5 中很强的 14700 cm⁻¹ 峰随 Ba²⁺ 的增加而强度上升, 仍可明显地归属于 A₁ 位的 ⁵D₀→⁷F₄(A₁) 跃迁。所得到的各荧光峰的偏振和跃迁归属, 以样品 3 为例列于表 2。根据吸收谱和荧光谱的结果而确定的 SBN 中 Eu³⁺ 的能级示于图 7。

3.3 位选择时间分辨光谱

将染料激光器在 ⁷F₀→⁵D₂ 吸收带范围内调谐, 可以选择地激发处于不同格位、不同 ⁵D₂ 能级高度的 Eu³⁺ 离子。前面的偏振荧光谱结果表明, ⁵D₀→⁷F₁ 跃迁对格位十分敏感, 因此测量不同激发条件下的 ⁵D₀→⁷F₁ 荧光辐射, 可以提供位选择激发的信息。图 8(a) 是

表 2 观察到的 SBN 中 Eu³⁺ 荧光发射带

Table 2 Observed fluorescence emission bands of Eu³⁺ in SBN.

能 量 (cm ⁻¹)	波 长 (nm)	偏 振	强 度	跃 迁
18988	526.6	π, σ, α	w.	⁵ D ₁ - ⁷ F ₀
18630	536.8	π, σ, α	w.	⁵ D ₁ - ⁷ F ₁
18012	555.2	π, σ, α	w.	⁵ D ₁ - ⁷ F ₂
17242	580.0	σ, α π	w. s.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₀ (A') ⁵ D ₀ - ⁷ F ₀ (A ₁)
17150	583.1	π, α, σ	w.	⁵ D ₁ - ⁷ F ₃
17075	585.7	π	w.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₁ (A'')
16954	589.8	π, α	s.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₁ (E)
16900	591.7	σ	s.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₁ (A ₂)
16785	595.8	π, α	m.s.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₁ (A')
16300	613.5	π	s.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₂ (A ₁)
16278	614.3	σ, α	m.s.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₂
15420	648.5	π	w.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₃ (A')
15395	649.6	σ, α	w.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₃ (E, A'')
15332	652.2	σ, α	w.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₃ (E, A'')
14695	680.5	π σ, α	s. w.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₄ (A ₁) ⁵ D ₀ - ⁷ F ₄ (A')
14432	692.9	π σ, α	w. s.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₄ (E) ⁵ D ₀ - ⁷ F ₄ (A'')
14197	704.4	π σ, α	w. m.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₄ (E) ⁵ D ₀ - ⁷ F ₄ (A'')
13170	758.2	π, α, σ	w.	⁵ D ₀ - ⁷ F ₆

激发波长分别为 465.2 和 466.4nm、Boxcar 延迟时间为 150 μ s、取样门宽 5 μ s 时的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ α 偏振谱。激发波长为 465.2nm 时的 588.0nm 附近及 590.0nm 两个荧光峰对应于图 6 中 16954 和 16788 cm^{-1} 两个峰。两种不同激发波长下荧光谱的不同,除了说明 Eu^{3+} 在 SBN 中处于不同的格位,也表明不同能量的格位中 7F_1 能级的斯塔克分裂不同。在低激发能量,只观察到一个荧光峰,这与 $\text{Eu}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ 中有限的格位选择^[7]不同,而是更接近于掺杂在玻璃中的 Eu^{3+} 的情况^[8]。图 8(b)是激发波长为 465.4nm、延迟时间为 25~200 μ s

的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ α 偏振荧光谱。590.0nm 荧光峰强度随延迟时间而增加,这是由于处于 $A_1(O_{4o})$ 格位的 Eu^{3+} 具有较高的 5D_0 能级,这些离子向具有较低 5D_0 能级的 $A_2(O_6)$ 格位离子转移能量,使后者被激活。

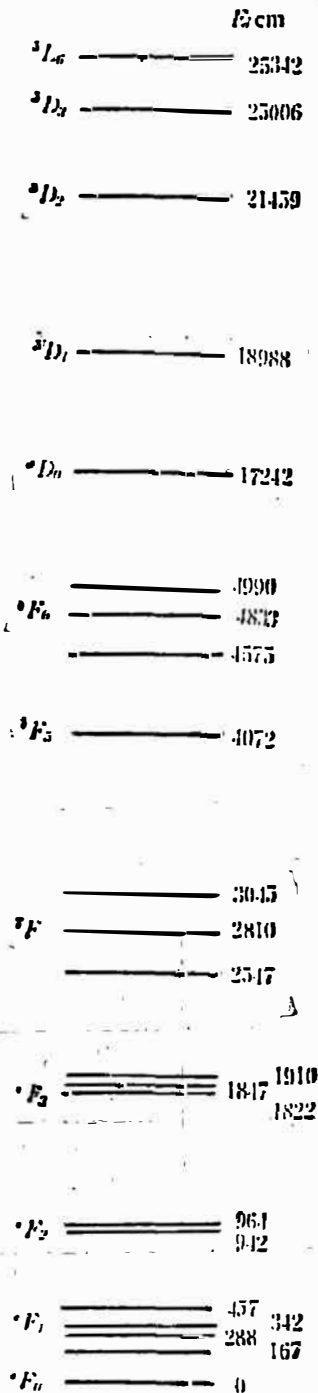


图 7 样品 3 的 Eu^{3+} 的能级图
Fig. 7 Energy levels of Eu^{3+} for sample No. 3.

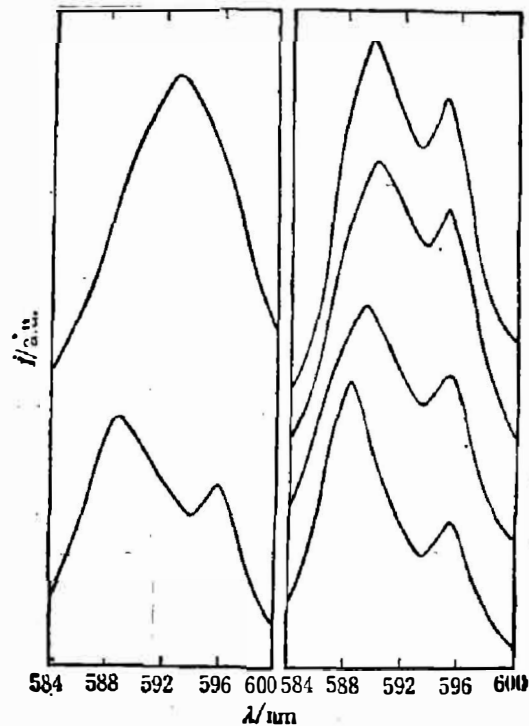


图 8 (a): 两种不同激发波长下的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ α 偏振荧光谱(上方曲线 $\lambda_e=466.4\text{nm}$, 下方曲线 $\lambda_e=465.2\text{nm}$);
(b): 激光脉冲后不同延迟时间的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ α 偏振荧光谱

Fig. 8 (a): $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ α polarized fluorescence spectra under two different excitation wavelengths;
(b): $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ fluorescence spectra (α polarized) with different delay times after laser pulse.

4. 结 论

通过 Eu³⁺:SBN 系列晶体的吸收、偏振荧光和位选择时间分辨光谱得到如下结论:

1. Eu³⁺ 在 SBN 中取代 Sr²⁺、Ba²⁺ 占据 A₁、A₂ 空位, 并且占据 A₁ 空位的离子占优势, 随着 Ba²⁺ 成份的增加, 占据 A₂ 空位的 Eu³⁺ 离子数减少。
2. A₁ 位 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ 能级稍高于 A₂ 位离子的 ⁵D₀ 能级, 高能量格位的离子向较低能量格位的离子传递能量。
3. Eu³⁺ 能级在 SBN 晶场中的分裂具有类似于在玻璃中的特征。

参 考 文 献

- [1] Xu Yuhuan, Chen Huanchu and Cross. L. E., *Ferroelectrics Letters*, **2**(1984), 189.
- [2] Neurgaonkar R. R., Cory W. K. and Oliver J. R., *SPIE Southwest Conference on Optics*, Vol. **540** (1985), 146.
- [3] Kubota K. and Kuroda S., *J. Phys. Chem. Solids*, **42** (1981), 555.
- [4] Hüfner S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press INC, 1978.
- [5] Yen. W. M. and Selzer P. M., *Laser Spectroscopy of Solids*, Springer Verlag, 1981, p.9.
- [6] Abrahams S. C., Jamieson P. B. and Bernstein J. L., *J. Chem. Phys.*, **54** (1971), 2355.
- [7] Tyminski J. K., Lawson C. M. and Powell R. C., *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 9: 1318.
- [8] Brecher C. and Riseberg L. A., *J. Non-Crystalline Solids*, **40**(1980), 469.

POLARIZATION AND TIME-RESOLVED PROPERTIES OF Eu^{3+} FLUORESCENCE IN SBN CRYSTAL

ZHAO XIAOHONG, CHEN TING, ZHANG GUILAN, CHEN WENJU

(Physics Department, Nankai University, Tianjin, China)

SUN DALIANG, SONG YONGYUAN, CHEN HUANCHU

(Crystal Materials Institute, Shandong University, Jinan, Shandong, China)

ABSTRACT

Energy levels of Eu^{3+} in SBN crystal and Eu^{3+} ion distribution in lattice are studied by means of polarized fluorescence spectroscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy.